

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 02 November 2000 (02.11.00)	
International application No. PCT/EP00/01500	Applicant's or agent's file reference Le A 33 633-WO Sw
International filing date (day/month/year) 24 February 2000 (24.02.00)	Priority date (day/month/year) 08 March 1999 (08.03.99)
Applicant BIERINGER, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 19 September 2000 (19.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Nestor Santesso
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 633-WO Sw	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 01500	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/02/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 08/03/1999
Anmelder BAYER AKTIENGESellschaft		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 03 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ----



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G03H1/02 G11B7/24 C08F246/00 C09B69/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G03H G11B C08F C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 51721 A (BAYER) 19. November 1998 (1998-11-19)	1-18
Y	Seite 1, Zeile 9 - Zeile 18 Seite 5, Zeile 12 -Seite 13, Zeile 14 Seite 16, Zeile 1 - Zeile 26 Seite 19, Zeile 5 -Seite 26, Zeile 10 Seite 28, Zeile 11 -Seite 31, Zeile 9	19
X	DE 197 03 132 A (BAYER) 30. Juli 1998 (1998-07-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 43 -Seite 6, Zeile 65 Seite 7, Zeile 63 -Seite 8, Zeile 13 Seite 9, Zeile 36 -Seite 15, Zeile 67 --- -/--	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Mai 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Magrizos, S

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 39 862 A (AGFA-GEVAERT) 6. Oktober 1994 (1994-10-06) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 11 Seite 6, Zeile 16 - Zeile 30; Ansprüche 5,6,14 ----	1-18
X	DE 44 31 823 A (BAYER) 14. März 1996 (1996-03-14) Seite 3, Zeile 43 -Seite 4, Zeile 56 Seite 6, Zeile 10 - Zeile 24 ----	1-18
Y	US 5 496 670 A (HVILSTED ET AL.) 5. März 1996 (1996-03-05) Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 6 Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 46 Spalte 6, Zeile 18 -Spalte 10, Zeile 10; Ansprüche 1,2 -----	19

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01500

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9851721 A	19-11-1998	DE 19720288 A AU 7530098 A EP 0981558 A	19-11-1998 08-12-1998 01-03-2000
DE 19703132 A	30-07-1998	AU 2898497 A CN 1226258 A WO 9744365 A EP 0900239 A EP 0856527 A JP 10212324 A	09-12-1997 18-08-1999 27-11-1997 10-03-1999 05-08-1998 11-08-1998
DE 4339862 A	06-10-1994	EP 0622789 A JP 6322040 A US 5543267 A	02-11-1994 22-11-1994 06-08-1996
DE 4431823 A	14-03-1996	AT 184415 T DE 59506806 D WO 9608007 A EP 0780015 A ES 2137540 T JP 10505447 T US 5858585 A	15-09-1999 14-10-1999 14-03-1996 25-06-1997 16-12-1999 26-05-1998 12-01-1999
US 5496670 A	05-03-1996	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

ATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference Le A 33 633-WO Sw	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/01500	International filing date (day/month/year) 24 February 2000 (24.02.00)	Priority date (day/month/year) 08 March 1999 (08.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G03H 1/02		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input checked="" type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 19 September 2000 (19.09.00)	Date of completion of this report 25 May 2001 (25.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/01500

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-35 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 1-19 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/01500

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☐ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☒ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☐ complied with.
- ☒ not complied with for the following reasons:

See annex

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☒ all parts.
- ☐ the parts relating to claims Nos. _____

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: BOX IV.3

Lack of unity of invention (PCT Rule 13.1)

1. Claims 1-19 do not meet the requirements of PCT Rule 13.1.
 - 1.1 The subject matter of independent Claim 1 concerns a recording material that enables recording two or more holograms at a sampling position. This property of the recording material does not depend on whether the recording material contains the polymer described in Claim 16 or not.
 - 1.2 The subject matter of independent Claim 16 concerns the composition of a polymer with chemically bonded dyes. The composition of this polymer does not depend on its use in recording materials.
 - 1.3 Consequently, Claims 1-15 and 19 on the one hand and Claims 16-18 on the other hand are not so linked as to form a single general inventive concept.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/01500

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	4, 7, 8, 11, 12, 15	YES
	Claims	1-3, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 16-19	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-19	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-19	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Novelty and inventive step (PCT Article 33)

1. The subject matter of Claim 1 is not novel (PCT Article 33(2)).

The features of Claim 1, to which no objection for lack of clarity is raised in Box VIII, point 1, are all disclosed in document DE-A-43 39 862 (D1): a recording material for a holographic mass storage [page 6, lines 16-18 and 21], said material containing at least one dye which changes its spatial orientation when a hologram is inscribed [page 2, lines 1 and 2; and page 5, lines 3 and 4: since the change in configuration happens by exposure to actinic light, the photo-inducible, variable configuration side groups act as a dye] and at least one form-anisotropic group [page 2, line 2].

2. The subject matter of Claims 2, 3, 5, 6, 9, 10, 13, 14 and 16-19 is not novel either.

- 2.1 Claims 2 and 3: since the exposure to actinic light causes a re-orientation of the side chains in a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

direction perpendicular to the light polarisation [page 5, lines 18-22], the absorption characteristics and sensitivity of the recording materials must necessarily also change.

- 2.2 Claim 5: **D1**, page 5, line 17.
- 2.3 Claims 6 and 9: **D1**, page 2, lines 3-5.
- 2.4 Claim 10: **D1**, page 14, line 64.
- 2.5 Claims 13 and 14: **D1**, page 5, line 17; page 6, lines 16, 17 and 21.
- 2.6 Claim 16: **D1**, page 13, Formulae VII or VIII, R^1 , R^2 , X^1 and X^2 standing for hydrogen in both cases (i.e., X^1 and X^2 stand for a direct bond and R^3 and R^4 for hydrogen).
- 2.7 Claims 17 and 18: although these claims are incomplete (see Box VIII, point 4), the following observation is made: **D1** discloses a recording material [page 13, Formulae VII or VIII] which corresponds to the definition on page 9, line 27 to page 11, line 6 (in which $R=CH_3-$, $S^1=-O-$, $T^1=-(CH_2)_p$; $p=2$, $Q^1=-O-$, $i=1$, $X^2=X^3=H$, $R^1=H$, $R^2=H$ and X^1 stands for a direct bond).
- 2.8 Claim 19: see, for example **D1**, page 9, lines 45-50.
3. The subject matter of Claims 4, 7, 8, 11, 12 and 15 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).
- 3.1 Claims 4, 7 and 8: although **D1** does not disclose a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

specific value for optical density, it would appear obvious for a person skilled in the art to adjust this optical density as required, by adjusting either the concentration or the molar extinction coefficient of the dye. Moreover, densities of about 1 are well known and therefore cannot contribute to inventive step.

- 3.2 Claim 11: a person skilled in the art would recognise from D1 that he can record a plurality of holograms in the recording material, since the holograms are not permanently recorded in the material and since this claim is not restricted to the repeated recording of holograms which can be subsequently distinguished from one another.
- 3.3 Claim 12: a person skilled in the art knows that when a hologram is read the two light sources must irradiate the recording material at the same angle as during recording. Hologram reading is therefore angle-dependent.
- 3.4 Claim 15: a person skilled in the art knows from D1 that a thermal treatment at a temperature beyond the glass transition temperature is necessary in order to achieve homogeneous orientation [page 5, lines 66 and 67]. D1 discloses a material having a glass transition temperature of 107°C [page 10, Table 1, No. 3], and therefore a thermal treatment at a temperature of about 180°C would appear obvious to a person skilled in the art in order to achieve total orientation of the recording material.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/01500

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. The introductory part of the description should mention and briefly discuss document **D1** (PCT Rule 5.1(a)(ii)).
2. If new claims are submitted, they should be correctly delimited in relation to **D1** (PCT Rule 6.3(b)). The description should also reflect the amendments to the claims (PCT Rule 5.1(a)(iii)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. Claim 1 does not meet the requirements of PCT Article 6 for clarity.

According to the preamble of this claim, recording materials are known containing at least one dye which changes its spatial orientation when a hologram is inscribed and optionally at least one form-anisotropic group.

The only feature indicated in the characterising part is that the recording material enables two or more holograms to be recorded at a sampling position. This feature describes only a property of the recording material. The claim does not contain the *structural* features of the recording material which make possible this property or the criteria for selecting the dye and the form-anisotropic group. The scope of protection of this claim is therefore unclear.

2. A similar objection is raised to Claims 2-4, 7, 8 and 10, since these claims (i) either describe only the desired properties of the recording material, that is, its absorption characteristics (Claims 2 and 3) and optical density (Claims 4, 7 and 8), or (ii) contain features which are not related to the recording material *per se*, such as the light wavelength (Claim 10).
3. The scope of protection of Claim 16 is not supported by the description.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/01500

VIII. Certain observations on the international application

According to the description, Formula (I) corresponds to a dye and not to a polymer (see page 6, line 27 - page 8, line 11; and page 9, line 22 - page 11, line 6).

4. Claim 17 does not define radicals S^1 , T^1 and Q^1 in Formula (II). Formulae (IIa) and (IIb) are not defined in Claim 16 or Claim 17.
5. The scope of protection of Claim 18, which is dependent on Claim 1, is unclear because no monomer is defined in Claim 1.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 29 MAY 2001

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T16

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 633-WO Sw	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/01500	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/02/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 08/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK G03H1/02		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☒ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 19/09/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25.05.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Petitpierre, O Tel. Nr. +49 89 2399 2748 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-35 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-19 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung; die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

IV. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. Auf die Aufforderung zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren hat der Anmelder:
- ☐ die Ansprüche eingeschränkt.
 - ☐ zusätzliche Gebühren entrichtet.
 - ☐ zusätzliche Gebühren unter Widerspruch entrichtet.
 - ☐ weder die Ansprüche eingeschränkt noch zusätzliche Gebühren entrichtet.
2. ☒ Die Behörde hat festgestellt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nicht erfüllt ist, und hat gemäß Regel 68.1 beschlossen, den Anmelder nicht zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren aufzufordern.
3. Die Behörde ist der Auffassung, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nach den Regeln 13.1, 13.2 und 13.3
- ☐ erfüllt ist
 - ☒ aus folgenden Gründen nicht erfüllt ist:
siehe Beiblatt
4. Daher wurde zur Erstellung dieses Berichts eine internationale vorläufige Prüfung für folgende Teile der internationalen Anmeldung durchgeführt:
- ☒ alle Teile.
 - ☐ die Teile, die sich auf die Ansprüche Nr. beziehen.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 4,7,8,11,12,15

Nein: Ansprüche 1-3,5,6,9,10,13,14,16-19

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/01500

Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-19
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-19
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Teil IV: Mang. Inde. Einh. itlichk. it (Regel 13.1 PCT)

- 1 Die Ansprüche 1 bis 19 erfüllen nicht die Anforderungen der Regel 13.1 PCT.
- 1.1 Der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 betrifft ein Aufzeichnungsmaterial, das das Aufzeichnen zweier oder mehrerer Hologramme an einer Probeposition erlaubt. Diese Eigenschaft des Aufzeichnungsmaterials ist von der Tatsache unabhängig, ob das Aufzeichnungsmaterial ein im Anspruch 16 beschriebenes Polymer enthält oder nicht.
- 1.2 Der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 16 betrifft die Zusammensetzung eines Polymers mit chemisch gebundenen Farbstoffen. Die Zusammensetzung dieses Polymers ist davon unabhängig, ob dieses Polymer in Aufzeichnungsmaterialien verwendet wird oder nicht.
- 1.3 Daher hängen Ansprüche 1 bis 15 und 19 einerseits und Ansprüche 16 bis 18 andererseits nicht so zusammen, daß sie eine einzige allgemeine erfinderische Idee verwirklichen.

Teil V: Neuheit und erfinderische Tätigkeit (Art. 33 PCT)

- 1 Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist nicht neu im Sinne vom Artikel 33(2) PCT.

Die Merkmale des Anspruchs 1, die im Punkt VIII.1 unten wegen mangelnder Klarheit nicht angegriffen wurden, sind alle in der Schrift DE-A-43 39 862, im weiteren als **D1** bezeichnet, offenbart: ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher [Seite 6, Zeilen 16-18 und 21], enthaltend mindestens einen, beim Einschreiben eines Hologramms seine räumliche Anordnung verändernden Farbstoff [Seite 2, Zeilen 1 und 2, und Seite 5, Zeilen 3 und 4: da die Konfigurationsänderung durch Belichtung mit aktinischem Licht erfolgt, verhalten sich folglich die photoinduzierbar konfigurationsveränderlichen Seitengruppen als Farbstoff] sowie mindestens eine formanisotrope Gruppierung [Seite 2, Zeile 2].

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 2 Der Gegenstand der Ansprüche 2, 3, 5, 6, 9, 10, 13, 14 und 16 bis 19 ist auch nicht neu.
- 2.1 Ansprüche 2 und 3: da das Belichten mit aktinischem Licht eine Umorientierung der Seitenketten bis zu einer Richtung senkrecht zur Lichtpolarisation verursacht [Seite 5, Zeilen 18-22], müssen sich das Absorptionsverhalten und die Empfindlichkeit des Aufzeichnungsmaterials zwangsläufig auch verändern.
- 2.2 Anspruch 5: **D1**, Seite 5, Zeile 17.
- 2.3 Ansprüche 6 und 9: **D1**, Seite 2, Zeilen 3-5.
- 2.4 Anspruch 10: **D1**, Seite 14, Zeile 64.
- 2.5 Ansprüche 13 und 14: **D1**, Seite 5, Zeile 17; Seite 6, Zeilen 16, 17 und 21.
- 2.6 Anspruch 16: **D1**, Seite 13, Formel VII oder VIII, wobei in beiden Fällen R^1 , R^2 , X^1 und X^2 für Wasserstoff stehen (d. h. X^1 und X^2 stehen für eine direkte Bindung und R^3 und R^4 für Wasserstoff).
- 2.7 Ansprüche 17 und 18: obwohl diese Ansprüche unvollständig sind (siehe Punkt VIII.4 unten), wird folgendes bemerkt: **D1** offenbart ein Aufzeichnungsmaterial [Seite 13, Formel VII oder VIII], das der auf Seite 9, Zeile 27, bis Seite 11, Zeile 6, gegebenen Definition entspricht (wobei $R=CH_3$ -, $S^1=-O$ -, $T^1=-(CH_2)_p$ mit $p=2$, $Q^1=-O$ -, $i=1$, $X^2=X^3=H$, $R^1=H$, $R^2=H$ und wobei X^1 für eine direkte Bindung steht).
- 2.8 Anspruch 19: siehe, zum Beispiel, **D1**, Seite 9, Zeilen 45-50.
- 3 Der Gegenstand der Ansprüche 4, 7, 8, 11, 12 und 15 beruht nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit im Sinne vom Artikel 33(3) PCT.
- 3.1 Ansprüche 4, 7 und 8: obwohl **D1** keinen spezifischen Wert für die optische Dichte offenbart, wäre es dem Fachmann als naheliegend erscheinen, diese optische Dichte je nach Bedarf über entweder die Konzentration oder den molaren Extinktionskoeffizienten des Farbstoffs einzustellen. Darüber hinaus sind Dichten

THIS PAGE BLANK (USPTO)

von ungefähr 1 wohl bekannt und können daher nicht zu einer erfinderischen Tätigkeit beitragen.

- 3.2 Anspruch 11: der Fachmann würde aus **D1** erkennen, dass er mehrere Hologramme in dem Aufzeichnungsmaterial aufzeichnen könnte, da die Hologramme nicht permanent im Material aufgezeichnet sind und da dieser Anspruch nicht auf ein mehrmaliges Aufzeichnen von Hologrammen eingeschränkt ist, die nachträglich von einander zu unterscheiden sind.
- 3.3 Anspruch 12: der Fachmann weiß, dass beim Lesen eines Hologramms beide Lichtquellen das Aufzeichnungsmaterial unter den gleichen Winkeln anstrahlen müssen wie bei der Aufzeichnung. Das Lesen der Hologramme ist daher winkelabhängig.
- 3.4 Anspruch 15: der Fachmann weiß aus **D1**, dass eine thermische Behandlung bei einer Temperatur jenseits der Glasatemperatur notwendig ist, um eine homogene Orientierung zu erzielen [Seite 5, Zeilen 66 und 67]. **D1** offenbart ein Material mit einer Glasatemperatur von 107°C [Seite 10, Tabelle 1, Nr. 3], so dass eine thermische Behandlung bei einer Temperatur um 180°C dem Fachmann als naheliegend erscheinen würde, um eine vollständige Orientierung des Aufzeichnungsmaterials zu erzielen.

Teil VII: bestimmte Mängel

- 1 Die Schrift **D1** soll in der Einleitung erwähnt und kurz abgehandelt werden (Regel 5.1(a)(ii) PCT).
- 2 Wenn neue Ansprüche eingereicht werden, sollten sie gegenüber **D1** richtig abgegrenzt sein (Regel 6.3(b) PCT). Änderungen in den Ansprüchen sollten auch in der Beschreibung berücksichtigt werden (Regel 5.1(a)(iii) PCT).

<PAGE>

Teil VIII: Klarheit (Art. 6 PCT)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 1 Anspruch 1 erfüllt nicht die Anforderungen des Artikels 6 PCT an die Klarheit.

Nach dem Oberbegriff dieses Anspruchs sind Aufzeichnungsmaterialien bekannt, die mindestens einen, beim Einschreiben eines Hologramms seine räumliche Anordnung verändernden Farbstoff sowie gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung enthalten.

Das einzige, im kennzeichnenden Teil zitierte Merkmal ist, dass das Aufzeichnungsmaterial das Aufzeichnen mehrerer Hologramme an einer Probenposition erlaubt. Dieses Merkmal beschreibt lediglich eine Eigenschaft des Aufzeichnungsmaterials. Die strukturellen Merkmale des Aufzeichnungsmaterials, die diese Eigenschaft ermöglichen, oder die Kriterien, wonach der Farbstoff und die formanisotrope Gruppierung auszuwählen sind, sind im Anspruch nicht enthalten. Der Schutzzumfang dieses Anspruchs ist daher unklar.

- 2 Ein ähnlicher Einwand wird gegen Ansprüche 2 bis 4, 7, 8, und 10 erhoben, da diese Ansprüche (i) lediglich erwünschte Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials beschreiben, nämlich, das Absorptionsverhalten (Ansprüche 2 und 3) und die optische Dichte (Ansprüche 4, 7, und 8), oder (ii) Merkmale enthalten, die mit dem Aufzeichnungsmaterial selbst nichts zu tun haben, wie die Lichtwellenlänge (Anspruch 10).

- 3 Der Schutzzumfang des Anspruchs 16 wird nicht von der Beschreibung unterstützt.

Der Beschreibung nach entspricht die Formel (I) einem Farbstoff und nicht einem Polymer (siehe Seite 6, Zeile 27, bis Seite 8, Zeile 11, und Seite 9, Zeile 22, bis Seite 11, Zeile 6).

- 4 Die Radikale S^1 , T^1 , und Q^1 der Formel (II) sind im Anspruch 17 nicht definiert. Die Formel (IIa) und (IIb) sind weder im Anspruch 16 noch im Anspruch 17 definiert.

- 5 Der Schutzzumfang des vom Anspruch 1 abhängigen Anspruchs 18 ist unklar, da im Anspruch 1 kein Monomer definiert ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : G03H 1/02, G11B 7/24, C08F 246/00, C09B 69/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/54112 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01500 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Februar 2000 (24.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 10 247.3 8. März 1999 (08.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIERINGER, Thomas [DE/DE]; Am Pützchen 25, D-51519 Odenthal (DE). BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, D-51373 Leverkusen (DE). EICKMANS, Johannes [NL/DE]; Robert-Koch-Strasse 3, D-42781 Haan (DE). HAGEN, Rainer [DE/DE]; Felix-von-Roll-Strasse 35, D-51375 Leverkusen (DE). KOSTROMINE, Serguei [RU/DE]; Katharinenstrasse 28, D-53913 Swisttal (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: HOLOGRAPHIC RECORDING MATERIAL (54) Bezeichnung: NEUES HOLOGRAPHISCHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL (57) Abstract The invention relates to novel holographic recording materials for use in the area of photoaddressable polymers. (57) Zusammenfassung Es werden neue holographische Aufzeichnungsmaterialien auf dem Gebiet der photoadressierbaren Polymere beschrieben.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Neues holographisches Aufzeichnungsmaterial

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher, dessen Herstellung und Verwendung für die Aufzeichnung von Volumenhologrammen.

10 Die Holographie ist ein Verfahren, bei dem man durch die Interferenz zweier kohärenter Lichtstrahlen (Signalwelle und Referenzwelle) Objekte in geeigneten Speichermaterialien abbilden kann und diese Abbilder wieder mit Licht (Lesestrahl) auslesen kann (D. Gabor, Nature **151**, 454 (1948), N. H. Farath, Advances in Holography, Vol. 3, Marcel Decker (1977), H. M. Smith, Holographic Recording Materials, Springer (1977)). Durch Änderung des Winkels zwischen Signal- und Referenzwelle einerseits und dem holographischen Speichermaterial andererseits
15 lassen sich zahlreiche Hologramme an ein und derselben Probenposition in das Material einschreiben und schließlich auch wieder einzeln auslesen. Als kohärente Lichtquelle dient in der Regel das Licht eines Lasers. Als Speichermaterial sind verschiedenste Materialien beschrieben, z. B. anorganische Kristalle wie LiNbO_3 (z.B.), organische Polymere (z.B. M. Eich, J. H. Wendorff, Makromol. Chem., Rapid Commun. **8**, 467 (1987), J. H. Wendorff, M. Eich, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **169**, 133 (1989)) oder Photopolymere (Uh-Sock Rhee et al., Applied Optics, **34** (5), 846 (1995)).
20

25 Diese Materialien erfüllen jedoch noch nicht alle Anforderungen eines holographischen Aufzeichnungsmediums. Insbesondere besitzen sie keine ausreichenden Stabilitäten des eingeschriebenen Hologramms. Eine Mehrfachbeschreibung ist in der Regel nur bedingt möglich, da beim Einschreiben eines neuen Hologramms das bereits eingeschriebene Hologramm überschrieben und somit gelöscht wird. Dies gilt insbesondere für anorganische Kristalle, die einer aufwendigen Temperaturbehandlung unterzogen werden, um diese Stabilitätsprobleme zu kompensieren. Photo-
30

polymere zeigen hingegen das Problem des Schrumpfes, was die holographischen Abbildungseigenschaften negativ beeinflußt.

5 Materialien mit hoher Stabilität der eingeschriebenen Hologramme sind ebenfalls bekannt, z. B. aus EP 0 704 513 (LeA 30655) und der noch nicht offengelegten deutschen Anmeldung DE-A-19703132 (LeA 31821).

10 Die hohe optische Dichte dieser Materialien erlaubt jedoch nicht die Herstellung von holographischen Volumenspeichern, wie sie zur Speicherung zahlreicher Hologramme in einem Speichermaterial erforderlich sind.

15 Es bestand demnach ein Bedarf nach einem Material, das zur Herstellung ausreichend dicker holographischer Volumenspeicher geeignet ist und das die langzeitstabile Abspeicherung zahlreicher Hologramme an einer Probenposition des Speichermaterials ermöglicht. Bei den bisherigen Materialien führte eine Abspeicherung von zahlreichen Hologrammen nacheinander an einer Position zur sukzessiven Auslöschung der holographisch gespeicherten Information: Später geschriebene Hologramme adressierten dieselben Moleküle, die zum Aufbau zuvor geschriebener Hologramme beigetragen haben, so daß die Information früherer Hologramme schon nach wenigen weiteren Einschreibvorgängen verlorengeht.

20

25 Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher, enthaltend mindestens einen, beim Einschreiben eines Hologramms seine räumliche Anordnung verändernden Farbstoff sowie gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung, dadurch gekennzeichnet, daß er das Aufzeichnen zweier oder mehrerer Hologramme an einer Probenposition erlaubt.

30 Dies geschieht bevorzugt dadurch, daß der mindestens eine Farbstoff seine räumliche Anordnung so verändert, daß er von der elektromagnetischen Strahlung nicht mehr angeregt werden kann oder sein Absorptionsverhalten verändert, insbesondere seine

Empfindlichkeit auf das aktinische Licht verringert, bevorzugt zwischen 10% und 100%, besonders bevorzugt zwischen 50% und 100% und ganz besonders bevorzugt zwischen 90 und 100% reduziert, jeweils bezogen auf die Empfindlichkeit vor dem Schreiben des ersten Hologramms.

5

Der Farbstoff kann sein Absorptionsverhalten, insbesondere seine Empfindlichkeit aus das aktinische Licht aber auch dadurch verringern, daß er in die Richtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes klappt und seine Moleküllängsachse mit der Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes einen Winkel zwischen 10° und 90°, bevorzugt zwischen 50° und 90° besonders bevorzugt zwischen 75° und 90° und ganz besonders bevorzugt zwischen 85° und 90° zu liegen kommt.

10

Auf diese Weise kann realisiert werden, daß ein Schreiben mehrerer Hologramme an einer Probenposition erfolgreich durchgeführt wird, d.h. daß die Information der frühen Hologramme nicht vollständig gelöscht wird.

15

Diese Änderung des Anregungsverhaltens bezüglich elektromagnetischer Strahlung beim Einschreiben des Hologramms kann dadurch erreicht werden, daß der Farbstoff seine räumliche Anordnung in dem polymeren oder oligomeren organischen, amorphen Material ändert.

20

Mit Materialien dieser Art läßt sich verhindern, daß beim Schreiben eines Hologramms die bereits vorher in dieses Material eingeschriebene Hologramme, inakzeptabel reduziert, vollständig beschädigt oder gar vollständig überschrieben werden.

25

Aus meßtechnischer Sicht bedeutet eine inakzeptable Schwächung, daß die verbleibende Information gegenüber dem Hintergrundrauschen nicht mehr aufgelöst werden kann.

30

Die Information wird holographisch gespeichert. Hierzu werden zwei polarisierte, kohärente Strahlen auf der Probe zur Interferenz gebracht.

5 Durch die Belichtung mit diesem aktinischen Licht ändern die Farbstoffe ihre räumliche Lage in den polymeren oder oligomeren Schichten. Farbstoffe, die bei der Belichtung ihre Moleküllängsachse in die Ebene, die durch die beiden Schreibstrahlen aufgespannt werden (Einfallsebene), ausrichten, sind von diesem Licht nicht mehr anregbar, falls die Polarisation des Lichtes senkrecht zur Einfallsebene liegt. Die bei diesem Schreibprozeß eingeschriebene Information (Holo-
10 gramm) in diese Farbstoffe ist beim Schreiben eines nächsten Hologramms gegen Veränderung gesichert. Farbstoffe die nicht vollständig senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lichtes zum Liegen kommen, sondern mit dieser Polarisationsrichtung einen Winkel Θ ungleich 90° bilden, werden bei weiteren Hologrammbelichtungen weiter adressiert. Die Wahrscheinlichkeit für eine Reorientierung dieser Farbstoffe
15 und insbesondere die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe nimmt aber umso mehr ab, je näher der Winkel der Moleküllängsachse der 90° -Stellung kommt.

Die Moleküllängsachse kann beispielsweise anhand der Molekulargestalt durch molecular modelling (z. B. CERIU²) bestimmt werden.

20 Die Reorientierung der Farbstoffe nach der Belichtung mit aktinischem Licht resultiert beispielsweise aus Untersuchungen zur polarisierten Absorptionsspektroskopie: Eine zuvor mit aktinischem Licht belichtete Probe wird zwischen 2 Polarisatoren im UV-/VIS-Spektrometer (z.B. Firma CARY 4G, UV-/VIS Spektrometer) im Spektralbereich der Absorption der Farbstoffe untersucht. Beim Drehen
25 der Probe um die Probennormale und geeigneter Polarisatorenstellung, beispielsweise im gekreuzten Zustand, folgt die Reorientierung der Farbstoffe aus dem Intensitätsverlauf der Extinktion als Funktion des Probenwinkels und ist dadurch eindeutig bestimmbar.

Zum Schreiben von mehreren Hologrammen gibt es verschiedene Multiplexverfahren, wie Winkelmultiplexing, Wellenlängenmultiplexing, Phasenmultiplexing, Shiftmultiplexing, Peristrophic Multiplexing und andere.

- 5 Ein Maß für die Empfindlichkeit auf das aktinische Licht ist die holographische Sensitivität. Sie errechnet sich beispielsweise aus der holographischen Wachstumskurve, also der Entwicklung der Beugungseffizienz (= abgebeugte Intensität bezogen auf einfallende Intensität des Leselasers) als Funktion der von den Schreibstrahlen deponierten Energie. Die Sensitivität ist definiert als Steigung der Wurzel der
- 10 Beugungseffizienz nach der deponierten Energie, normiert auf die Dicke des Speichermediums.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher, daß bei der Wellenlänge des Schreiblasers eine optische Dichte
- 15 ≤ 2 , vorzugsweise ≤ 1 , besonders bevorzugt von ≤ 0.3 besitzt. Auf diese Art und Weise kann sichergestellt werden, daß das aktinische Licht zu einer homogenen Durchleuchtung des gesamten Speichermediums führt und ein dickes Hologramm erzeugt werden kann. Die optische Dichte kann mit kommerziellen UV-/VIS-Spektrometern (z.B. CARY, 4G, UV-/VIS Spektrometer) bestimmt werden.

- 20 Insbesondere handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial um ein Material, das eine durchstrahlte Dicke von $\geq 0,1$ mm, besonders 0,5 mm vorzugsweise ≥ 1 mm und ganz besonders bevorzugt nicht größer als 5 cm hat.

- 25 Bei der Gruppierung, die mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung tritt, handelt es sich um einen Farbstoff. Das erfindungsgemäße Material enthält folglich mindestens einen Farbstoff. Bei der elektromagnetischen Strahlung handelt es sich vorzugsweise um Laserlicht, bevorzugt im Wellenlängenbereich zwischen 390 bis 800 nm, besonders bevorzugt um den Bereich 400 bis 650 nm, ganz be-
- 30 sonders bevorzugt im Bereich von 510 bis 570 nm.

Zum Lesen wird das Aufzeichnungsmaterial nicht mehr wie beim Schreiben zwei interferierenden Strahlen ausgesetzt, sondern nur noch einem Strahl, dem Lesestrahl.

5 Die Wellenlänge des Lesestrahls liegt vorzugsweise längerwellig als die von Signal- und Referenzwelle, beispielsweise 70 bis 500 nm längerwellig. Das Lesen mit der Wellenlänge des Schreiblasers ist jedoch ebenfalls möglich und wird insbesondere bei der kommerziellen Nutzung von holographischen Volumenspeichern zum Einsatz kommen. Hierzu wird beim Lesevorgang aber die Energie des Lesestrahls durch entweder die Reduzierung der Belichtungsintensität, oder der Belichtungszeit, oder
10 durch eine Reduzierung der Belichtungsintensität und der Belichtungszeit herabgesetzt.

Die optische Dichte des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials wird durch beide folgenden Parameter eingestellt

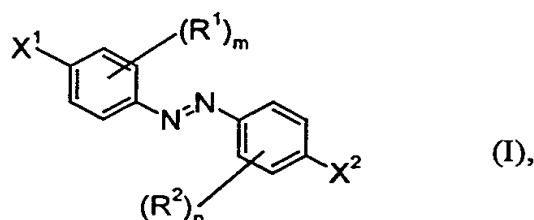
15

- a) über den molaren Extinktionskoeffizienten des mindestens einen Farbstoffs und/oder
- b) über die Konzentration des mindestens einen Farbstoffs in dem polymeren oder oligomeren organischen Material.

20

Farbstoffe mit niedrigen Extinktionskoeffizienten sind beispielsweise Farbstoffe mit einer unpolaren und/oder wenig polarisierbaren Struktur. Solche Farbstoffe können beispielsweise den Klassen der Anthrachinon-, Stilben-, Azastilben-, Azo- oder Methinfarbstoffe entstammen. Bevorzugt sind Azofarbstoffe. Insbesondere bevorzugt
25 sind Azofarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum der $\pi\pi^*$ -Bande, das bei kleiner oder gleich 400 nm, ganz besonders bevorzugt unterhalb von 400 nm liegt.

Azofarbstoffe haben beispielsweise die folgende Struktur der Formel (I)



worin

- 5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen Substituenten stehen und
- R^1 zusätzlich $-X^{1'}-R^3$ bedeuten kann,
- 10 m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen,
- X^1 und X^2 $-X^{1'}-R^3$ bzw. $X^{2'}-R^4$ bedeuten,
- 15 $X^{1'}$ und $X^{2'}$ für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$ oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen,
- 20 R^3 , R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-($C=O$)-, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-($C=O$)-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-($C=O$)-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-($C=O$)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO_2)-, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-(SO_2)-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-(SO_2)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-(SO_2)- stehen oder
- 25 $X^{1'}-R^3$ und $X^{2'}-R^4$ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 oder CCl_3 stehen können,

- R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen.
- 5 Unter nichtionischen Substituenten sind zu verstehen Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, Phenoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO₂)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-O-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-NH-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-NH-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-O-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-NH-(C=O)- oder
- 10 C_6 - bis C_{10} -Aryl-NH-(C=O)-.

Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl substituiert sein und

15 die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und Chlor.

- 20 Bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial handelt es sich bevorzugt um polymeres oder oligomeres organisches, amorphes Material besonders bevorzugt um ein Seitenkettenpolymer ebenfalls besonders bevorzugt um ein Blockcopolymer und/oder ein Propfpolymer.

- 25 Die Hauptketten des Seitenkettenpolymeren entstammen den folgenden Grundstrukturen: Polyacrylat, Polymethacrylat, Polysiloxan, Polyharnstoff, Polyurethan, Polyester oder Zellulose. Bevorzugt sind Polyacrylat und Polymethacrylat.

- Die Blockcopolymeren bestehen aus mehreren Blöcken, von denen mindestens eine
- 30 Sorte die weiter oben beschriebenen Copolymersysteme enthält. Die anderen Blöcke bestehen aus unfunktionalisierten Polymergerüsten, die die Aufgabe der Verdünnung

des funktionellen Blockes zur Einstellung der geforderten optischen Dichte erfüllen. Die Ausdehnung des funktionellen Blocks liegt unterhalb der Lichtwellenlänge, bevorzugt im Bereich von kleiner 200 nm, besonders bevorzugt kleiner als 100 nm.

- 5 Die Polymerisation der Blockcopolymere geschieht beispielsweise über radikalische oder anionische Polymerisation oder über andere geeignete Polymerisationsverfahren, eventuell gefolgt von einer polymeranalogen Reaktion oder durch Kombination dieser Methoden. Die Einheitlichkeit der Systeme liegt in einem Bereich kleiner als 2.0, bevorzugt kleiner als 1.5. Das Molekulargewicht der durch radikalische
- 10 Polymerisation erhaltenen Blockcopolymere erreicht Werte im Bereich von 50.000, durch anionische Polymerisation können Werte größer als 100.000 eingestellt werden.

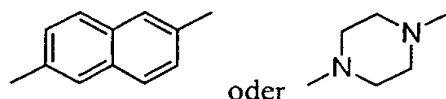
- 15 Die Farbstoffe, insbesondere die Azofarbstoffe der Formel (I) sind an diese Polymergerüste kovalent gebunden, in der Regel über einen Spacer. Beispielsweise steht X^1 (oder X^2 oder R^1) dann für einen solchen Spacer, insbesondere in der Bedeutung $X^1-(Q^1)_i-T^1-S^1-$,

wobei

20

X^1 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

25 Q^1 für -O-, -S-, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$, $-(CNR^8-NR^5)-$, $-(CH_2)_p-$, p- oder m- C_6H_4- oder einen zweibindigen Rest der Formeln



steht,

i für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für $i > 1$ die einzelnen Q^i verschiedene Bedeutungen haben können,

T^1 für $-(CH_2)_p-$ steht, wobei die Kette durch $-O-$, $-NR^9-$, oder $-OSiR^{10}_2O-$ unterbrochen sein kann,

S^1 für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^9-$ steht,

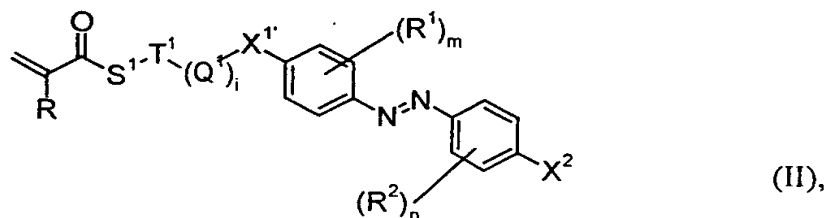
P für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht,

R^{10} für Methyl oder Ethyl steht und

R^5 bis R^8 die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Bevorzugte Farbstoffmonomere für Polyacrylate oder -methacrylate haben dann die Formel (II)

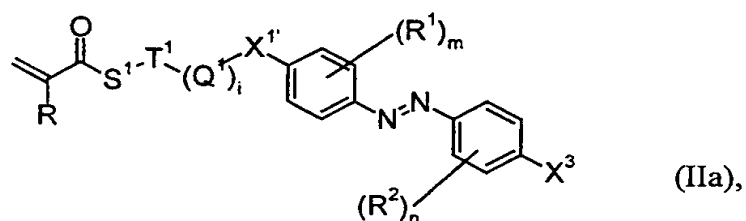


worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders geeignet sind Farbstoffmonomere der folgenden Formel (IIa)



5

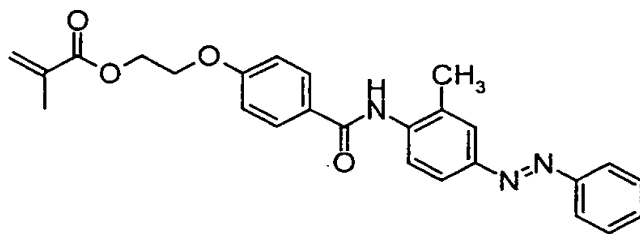
worin

X^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff bedeutet, und

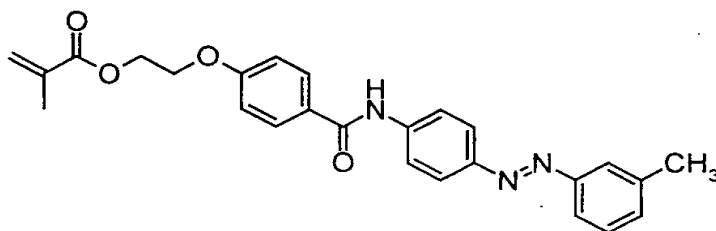
10

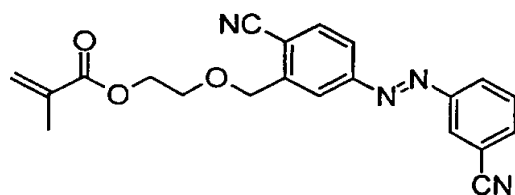
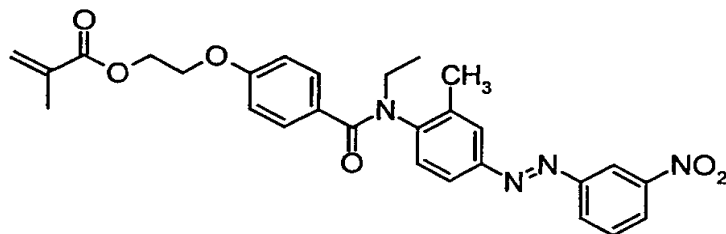
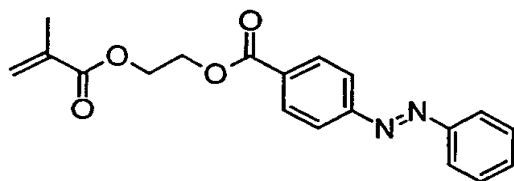
die Reste R , S' , T' , Q' , X'' , R^1 und R^2 sowie i , m und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte Monomere der Formel (IIa) sind beispielsweise:

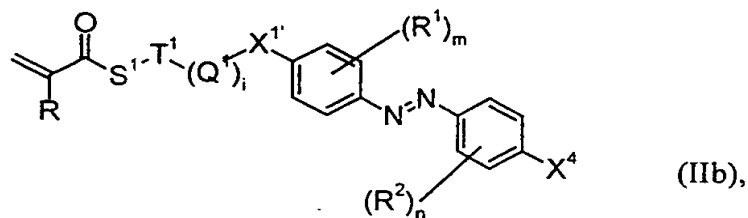


15





- 5 Ebenfalls geeignet sind Farbstoffmonomere der Formel (IIb), wenn sie zu ≤ 10 Mol-%, bevorzugt ≤ 5 Mol-%, besonders bevorzugt ≤ 1 Mol-% im Polymeren enthalten sind,



worin

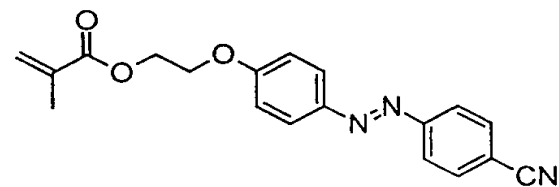
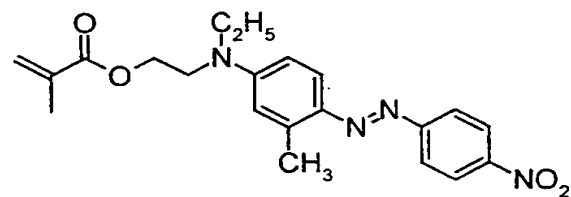
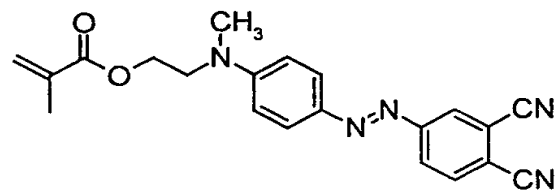
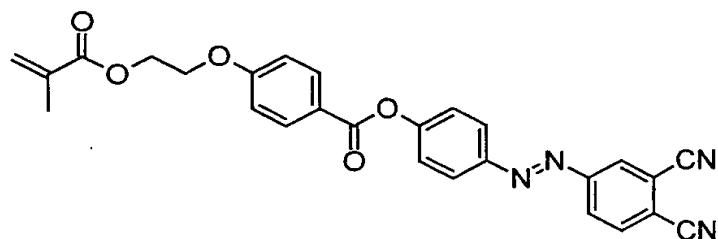
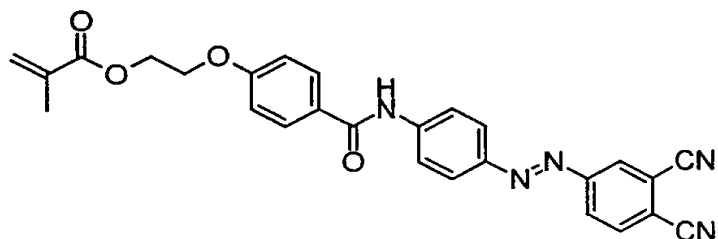
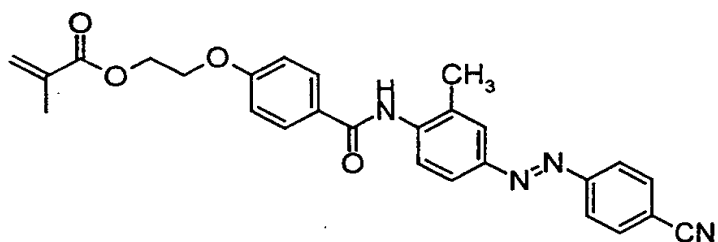
10

X^4 Cyano oder Nitro bedeutet und

die Reste R, S', T', Q', X', R¹ und R² sowie i, m und n die oben angegebene Bedeutung haben.

15

Besonders bevorzugte Monomere der Formel (IIb) sind beispielsweise

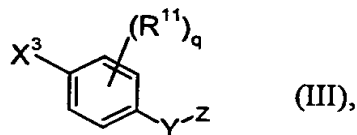


5

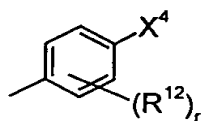
Das erfindungsgemäße polymere oder oligomere organische, amorphe Material kann neben den Farbstoffen, beispielsweise der Formel (I), formanisotrope Gruppierungen

tragen. Auch diese sind, in der Regel über einen Spacer, an die Polymergerüste kovalent gebunden.

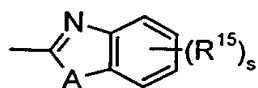
Formanisotrope Gruppierungen haben beispielsweise die Struktur der Formel (III)



worin Z für einen Rest der Formeln



(IIIa) oder



(IIIb) steht,

worin

10

A für O, S oder N-C₁- bis C₄-Alkyl steht,

X³ für -X³'-(Q²)-T²-S²- steht,

15 X⁴ für X⁴'-R¹³ steht,

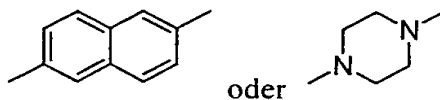
X³' und X⁴' unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)- oder -(CNR⁸-NR⁵)- stehen,

20

R⁵, R⁸ und R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-

Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen oder

- 5 $X^{4'}$ -R¹³ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen kann,
- R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen,
- 10 Y für eine einfache Bindung, -COO-, OCO-, -CONH-, -NHCO-, -CON(CH₃)-, -N(CH₃)CO-, -O-, -NH- oder -N(CH₃)- steht,
- 15 R^{11} , R^{12} , R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- stehen,
- 20 q, r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen,
- 25 Q² für -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)-, -(CNR⁸-NR⁵)-, -(CH₂)_p-, p- oder m-C₆H₄- oder einen zweibindigen Rest der Formeln



steht,

j für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für $j > 1$ die einzelnen Q^1 verschiedene Bedeutungen haben können,

5 T^2 für $-(CH_2)_p-$ steht, wobei die Kette durch $-O-$, $-NR^9-$, oder $-OSiR^{10}_2O-$ unterbrochen sein kann,

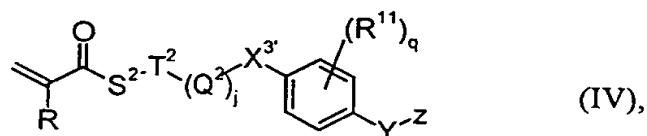
S^2 für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^9-$ steht,

10 p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht und

15 R^{10} für Methyl oder Ethyl steht.

Bevorzugte Monomere mit solchen formanisotropen Gruppierungen für Polyacrylate oder -methacrylate haben dann die Formel (IV)



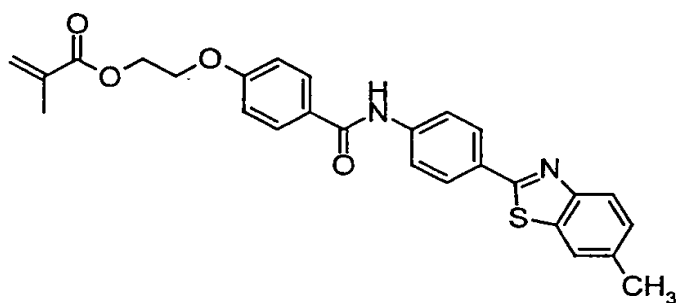
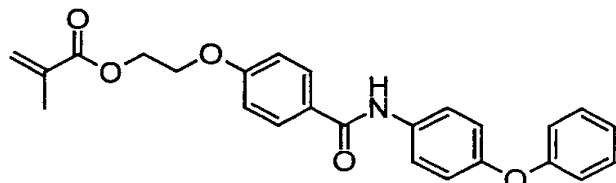
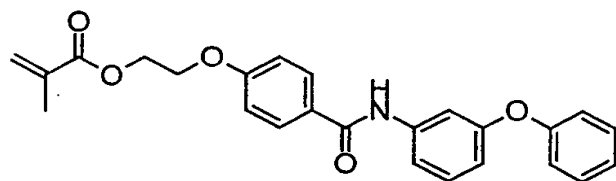
20 worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

25

Besonders bevorzugte formanisotrope Monomere der Formel (IV) sind beispielsweise:



Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3
5 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

10 Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und Chlor.

Neben diesen funktionalen Bausteinen können die erfindungsgemäßen Oligo- oder Polymeren auch Bausteine enthalten, die hauptsächlich zur Erniedrigung des prozentualen Gehalts an funktionalen Bausteinen, insbesondere an Farbstoffbau-
15 steinen, dienen. Neben dieser Aufgabe können sie auch für andere Eigenschaften der Oligo- oder Polymeren verantwortlich sein, z. B. die Glasübergangstemperatur, Flüssigkristallinität, Filmbildungseigenschaft, usw.

Für Polyacrylate oder -methacrylate sind solche Monomeren Acryl- oder Methacryl-
20 säureester der Formel (V)

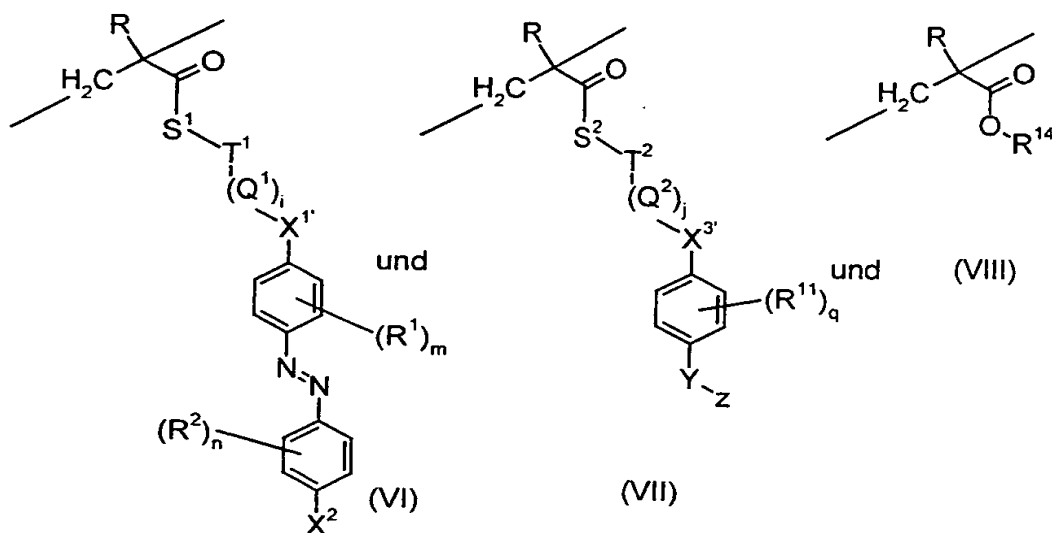


worin

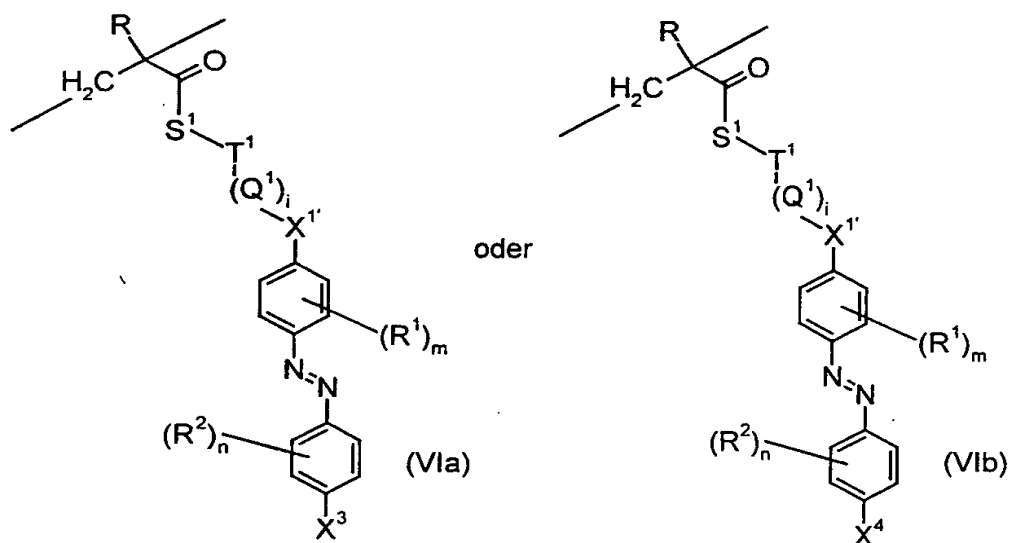
R für Wasserstoff oder Methyl steht und

R¹⁴ für gegebenenfalls verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl oder für einen wenigstens eine weitere Acryleinheit enthaltenden Rest steht.

Erfindungsgemäße Polyacrylate und Polymethacrylate enthalten dann vorzugsweise als wiederkehrende Einheiten solche der Formeln (VI), vorzugsweise solche der Formeln (VI) und (VII) oder der Formeln (VI) und (VIII) oder solche der Formeln (VI), (VII) und (VIII)



bzw. statt der Formel (VI) wiederkehrende Einheiten der Formeln (VIa) oder (VIb)



worin die Reste die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Es können auch mehrere der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI) ((VIa) oder (VIb)) und/oder der wiederkehrenden Einheiten der Formeln (VII) und/oder (VIII) vorhanden sein.

5

Das Mengenverhältnis zwischen VI, (VIa, b), VII und VIII ist beliebig. Bevorzugt beträgt die Konzentration von VI (VIa, b) je nach Absorptionskoeffizienten von VI (VIa, b) zwischen 0.1 und 100 % bezogen auf das jeweilige Gemisch. Das Verhältnis zwischen VI (VIa, b) und VII beträgt zwischen 100:0 und 1:99, bevorzugt zwischen 100:0 und 30:70, ganz besonders bevorzugt zwischen 100:0 und 50:50.

10

Die Farbstoffe der Formel (I) bzw. die Farbstoffmonomeren der Formel (II) zeigen eine kurzwellig liegende Hauptabsorptionsbande (π - π^* -Bande) sowie eine längerwellig liegende Nebenabsorptionsbande (n - π^* -Bande). Der molare Extinktionskoeffizient ϵ dieser n - π^* -Bande liegt im Bereich 400 bis $5.000 \cdot 10^3$ cm²/mol. Bei einer angenommenen Farbstoff-Molmasse von 400 g/mol haben Oligo- oder Polymere bei einer durchstrahlten Dicke von 0,1 mm eine optische Dichte ≤ 2 , wenn sie ≤ 1.6 % (für $\epsilon = 5.000$) bis ≤ 20 % (für $\epsilon = 400$) an solchen Farbstoffen enthalten.

15

20

Die erfindungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von mindestens 40°C. Die Glasübergangstemperatur kann

beispeilsweise nach B. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie, S. 406-410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

5 Die erfindungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen eine als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 5.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 8.000 bis 1.500.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol).

10 Pfropfpolymeren werden hergestellt durch radikalische Anbindung von Farbstoffmonomeren der Formeln (II) oder (IIa) oder (IIb) sowie gegebenenfalls zusätzlich von formanisotropen Monomeren der Formel (IV) und/oder gegebenenfalls zusätzlich von Monomeren der Formel (V) an oligo- oder polymere Grundsysteme. Solche Grundsysteme können die verschiedenartigsten Polymeren sein, z.B. Polystyrol, Poly(meth)acrylate, Stärke, Cellulose, Peptide. Die radikalische Anbindung kann erfolgen durch Bestrahlung mit Licht oder durch Verwendung von Radikale erzeugenden Reagenzien, z.B. Tert.-butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Azodisobutyronitril, Wasserstoffperoxid/Eisen(II)-salze.

20 Durch die Struktur der Polymeren und Oligomeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente der Formeln (VI), (VIa, b) untereinander oder der Formeln (VI), (VIa, b) und (VII) untereinander so eingestellt, daß die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme, Folien, Platten oder Quader hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, daß bei Bestrahlung mit Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der photochromen und der nicht photochromen Seitengruppen bewirkt wird.

30 Bevorzugt treten zwischen den Seitengruppen der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI), (VIa, b) oder zwischen denen der Formeln (VI), (VIa, b) und (VII) Wechselwirkungskräfte auf, die ausreichen, daß die photoinduzierte Konfigurationsänderung der Seitengruppen der Formel (VI), (VIa, b) eine gleichgerichtete - so-

genannte kooperative - Umorientierung der anderen Seitengruppen ((VI), (VIa, b) und/oder (VII)) bewirkt.

5 In den optisch isotropen amorphen photochromen Polymeren können extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induziert werden (Δn bis 0.4).

10 Durch den Einfluß von aktinischem Licht werden in den Polymeren oder Oligomeren Ordnungszustände generiert und modifiziert und damit die optischen Eigenschaften moduliert.

Als Licht wird polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande, vorzugsweise im Bereich der langwelligen $n-\pi^*$ -Bande der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI) liegt.

15 Die Herstellung der Polymeren und Oligomeren kann nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise nach DD 276 297, DE-A 3 808 430, Makromolekulare Chemie **187**, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. **18**, 561 (1982) und Liq. Cryst. **2**, 195 (1987).

20 Die Herstellung von Filmen, Folien, Platten und Quadern gelingt, ohne daß aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoaten, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder Einfließen zwischen zwei transparente Platten
25 bringen oder einfach als selbsttragendes Material durch Gießen oder Extrudieren präparieren. Solche Filme, Folien, Platten und Quader lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d.h. durch eine Abkühlungsrate von >100 K/min, oder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssigkristallinen Polymeren oder Oligomeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

30

Bevorzugt ist ein Herstellungsverfahren des holographischer Volumenspeicher bei dem ein Schritt nach einem üblichen Spritzgußverfahren im Bereich bis 300°C, bevorzugt bis 220°C, besonders bevorzugt 180°C enthalten ist.

5 Die Schichtdicke ist $\geq 0,1$ mm, vorzugsweise $\geq 0,5$ mm besonders bevorzugt ≥ 1 mm. Ein besonders bevorzugtes Präparationsverfahren für Schichten im Millimeterbereich stellt das Spritzgußverfahren dar. Hierbei wird die Polymerschmelze durch eine Düse in eine formgebende Halterung gepreßt, aus der sie nach dem Abkühlen entnommen werden kann.

10

Eine bevorzugte Methode das Aufzeichnungsmaterial oder das erfindungsgemäße Polymer herzustellen enthält ein Verfahren, wobei mindestens ein Monomer ohne weiteres Lösungsmittel polymerisiert wird wobei bevorzugt radikalisch polymerisiert wird, und besonders bevorzugt durch radikalische Starter und/oder UV-Licht und/oder thermisch initiiert wird.

15

Man arbeitet bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C, bevorzugt zwischen 40°C und 150°C, besonders bevorzugt 50°C und 100°C und ganz besonders bevorzugt um 60°C.

20

In einer besonderen Ausführungsform wird als radikalischer Starter AIBN verwendet.

25

Oft hat es sich als günstig erwiesen, daß man ein weiteres, bevorzugt flüssiges Monomer mit einsetzt. Darunter werden bei den Reaktionstemperaturen flüssige Monomere verstanden, die bevorzugt olefinisch ungesättigte Monomere sind, besonders bevorzugt auf Basis der Acrylsäure und Methacrylsäure, ganz besonders bevorzugt Methylmethacrylat.

Der Anteil der Monomere der Formel (II) beträgt in den Copolymeren bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und im günstigsten Fall 0,5 bis 2 Gew.-%.

- 5 Die Methode der holographischen Datenspeicherung ist beispielsweise in LASER FOCUS WORLD, NOVEMBER 1996, Seite 81 ff. beschrieben.

Beim Schreiben eines Hologramms werden die oben beschriebenen Polymerfilme von zwei kohärenten Laserstrahlen einer Wellenlänge, die die erforderlichen lichtin-

10 duzierten Reorientierungen hervorruft, bestrahlt. Der eine Strahl, der Objektstrahl enthält die zu speichernde optische Information, beispielsweise den Intensitätsverlauf, der aus dem Durchgang eines Lichtstrahls durch eine zweidimensionale, schachbrettartige Pixelstruktur (Datenseite) resultiert. Im Prinzip kann jedoch Licht, das von jedem beliebigen zwei oder dreidimensionale Objekte gebeugt, gestreut, oder re-

15 flektiert wird, als Objektstrahl herangezogen werden. Auf dem Speichermedium wird der Objektstrahl mit dem zweiten Laserstrahl, dem Referenzstrahl, der im allgemeinen eine ebene oder zirkuläre Welle ist, zur Interferenz gebracht. Das resultierende Interferenzmuster prägt sich im Speichermedium als Modulation der optischen Konstanten (Brechungsindex und/oder Absorptionskoeffizient) ein. Diese

20 Modulation durchsetzt den gesamten bestrahlten Bereich, insbesondere die Dicke des Speichermediums. Wird nun der Objektstrahl abgeblockt und das Medium einzig mit dem Referenzstrahl belichtet, so fungiert das modulierte Speichermedium als eine Art Beugungsgitter für den Referenzstrahl. Die durch die Beugung resultierende Intensitätsverteilung entspricht der Intensitätsverteilung, die vom zu speichernden

25 Objekt ausging, so daß nicht mehr unterschieden werden kann, ob das Licht vom Objekt selber kommt, oder ob es aufgrund der Beugung des Referenzstrahles resultiert.

Zum Abspeichern verschiedener Hologramme an einer Probenposition verwendet man unterschiedliche Multiplexverfahren: Wellenlängenmultiplexing, Shiftmulti-

30 plexing, Phasenmultiplexing, Peristrophic Multiplexing und/oder Winkelmultiplexing und/oder andere. Beim Winkelmultiplexing ändert man den Winkel zwischen

dem Speichermedium, in dem unter den aktuellen Winkeln ein Hologramm gespeichert wurde und dem Referenzstrahl. Ab einer gewissen Winkeländerung verschwindet das ursprüngliche Hologramm (Bragg-Mismatch): der einfallende Referenzstrahl kann nicht mehr vom Speichermedium zur Rekonstruktion des Objektes abgelenkt werden. Der Winkel, ab dem dies geschieht, hängt entscheidend von der Dicke des Speichermediums (und von der im Medium erzeugten Modulation der optischen Konstanten) ab: Je dicker das Medium, umso geringer ist der Winkel, um dem der Referenzstrahl geändert werden muß.

10 In dieser neuen Winkelkonfiguration kann ein weiteres Hologramm eingeschrieben werden. Das Auslesen dieses Hologramms funktioniert wieder genau in der Winkelkonfiguration zwischen Speichermedium und Referenzstrahl, in der es auch geschrieben wurde.

15 Durch sukzessive Änderung der Winkel zwischen Medium und Schreibstrahlen können somit mehrere Hologramme an der gleichen Stelle des Speichermediums eingeschrieben werden.

20 Die in diesem Patent beschriebenen Polymersysteme zeigen nun den großen Vorzug, daß beim Schreiben eines nachfolgenden Hologrammes die im Speichermedium deponierte Information der vorigen Hologramme nicht gelöscht wird und daß mehr als drei Hologramme, bevorzugt mehr als 50, besonders bevorzugt mehr als 100, ganz besonders bevorzugt mehr als 500 und äußerst bevorzugt mehr als 1000 Hologramme an einer Stelle des Speichermediums geschrieben werden können. Bei den zu
25 speichernden Objekten handelt es sich um Datenseiten, die durch Transmission eines Flüssigkristalldisplays erzeugt werden. Diese Datenseiten besitzen 256 x 256 Pixel, bevorzugt 512 x 512 Pixel, besonders bevorzugt 1024 x 1024 Datenpixel.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher bestehend aus einem polymeren oder oligomeren organischen, amorphen Material, das mindestens eine mit elektromagnetischer

Strahlung in Wechselwirkung tretende Gruppierung sowie gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es eine optische Dichte ≤ 2 , vorzugsweise ≤ 1 , ganz besonders bevorzugt ≤ 0.3 besitzt. Das Aufzeichnungsmaterial kann als freitragender Film, oder bevorzugt in einem

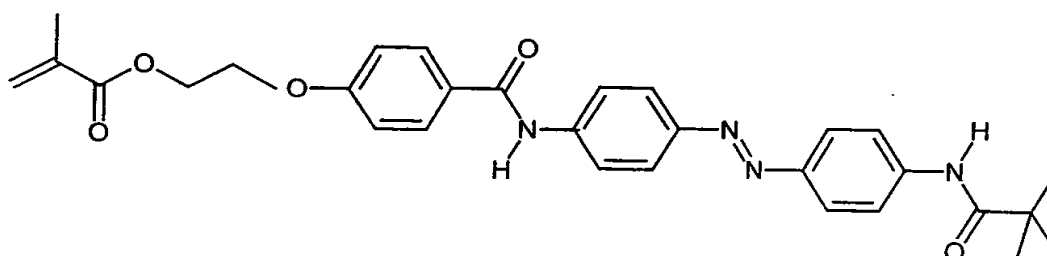
5 Vielschichtaufbau zur Datenspeicherung herangezogen werden. Bei diesem Vielschichtaufbau handelt es sich beispielsweise um einen Sandwich, in dem das eigentliche Aufzeichnungsmedium von mindestens einem Substrat umgeben ist. Beim Substrat kann es sich um transparente Medien mit hoher optischer Qualität, beispielsweise um Glasplatten, Quarzplatten oder Platten aus Polycarbonat handeln. Unter

10 hoher optischer Qualität wird verstanden, daß die Streueffizienz, d.h. der Quotient zwischen an diesem Sandwich gestreuten Licht und dem einfallenden Licht nicht schlechter als 10^{-4} , bevorzugt nicht schlechter als 10^{-5} , ganz besonders bevorzugt nicht schlechter als 10^{-6} ist. Zur Bestimmung dieses Quotienten kann die Probe dem Strahl eines HeNe-Lasers ausgesetzt werden. Die Detektion erfolgt über eine CCD-

15 Kamera.

BeispieleBeispiel 1

5 Herstellung von Monomeren:

a) *4-(2-Hydroxyethyloxy)benzoesäure*

10 138 g p-Hydroxybenzoesäure und 0,5 g KI werden unter Rühren in 350 ml Ethanol vorgelegt. Eine Lösung von 150 g KOH in 150 ml Wasser wird zuge-
 15 tropft. 88,6 g Ethylenchlorhydrin werden bei 30°- 60°C innerhalb von 30 Min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 15 h unter Rückfluß gerührt. Danach wird das Lösungsmittel zunächst unter Normaldruck und dann im Vakuum vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird in 1 l Wasser gelöst und mit
 HCl angesäuert. Niederschlag wird abgesaugt und aus 1,8 l Wasser umkristallisiert. Das Produkt wird getrocknet und zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 46 g (25 % d. Th.). Fp 179,5°C.

b) *(4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)benzoesäure*

20 45 g *4-(2-Hydroxyethyloxy)benzoesäure*, 180 ml Methacrylsäure 10 g p-Toluolsulfonsäure und 10 g Hydrochinon werden in 150 ml Chloroform unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Das während der Reaktion entstehende Wasser wird am Wasserabscheider abgetrennt. Die Reaktionsmischung wird mit
 25 150 ml Chloroform verdünnt, mehrmals mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert, und das Chloroform am Rotationsverdampfer auf zwei Drittel abdestilliert. Das Produkt fällt

aus, wird abgesaugt und zweimal aus Isopropanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 28 g (45% d.Th.). Fp 146°C.

c) *4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)benzoesäurechlorid*

5 25 g *4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)benzoesäure*, 80 ml Thionylchlorid und 0,5 ml DMF werden bei Raumtemperatur 30 Min gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wird danach zunächst im mäßigen Vakuum und dann im Hochvakuum abdestilliert. Das dabei entstandene Säurechlorid mit fast quantitativer Ausbeute kristallisiert nun bei Raumtemperatur langsam aus.

10 Elementaranalyse: C₁₃H₁₃ClO₄ (268,7)

Ber.: C58,11; H4,88; Cl13,19;

Gef.: C58,00; H4,90; Cl13,20.

15 d) *4-Pivalinoylamino-4'-aminoazobenzol*

36 g *4,4'-Diaminoazobenzol* und 62 g Triethylamin werden in 400 ml THF vorgelegt. Eine Lösung von 23,2 g Pivalinsäurechlorid in 100 ml THF wird langsam zugetropft. Nach 2 h rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 42 g des Produktes. Weitere Reinigung erfolgt chromatographisch (Kieselgel; Toluol/Ethylacetat 1:1). Die Ausbeute beträgt 8 g. Fp 230°C.

e) *4-Pivalinoylamino-4'-[p-(2-methacryloyloxy-ethyloxy)bezoylamino]azobenzol*

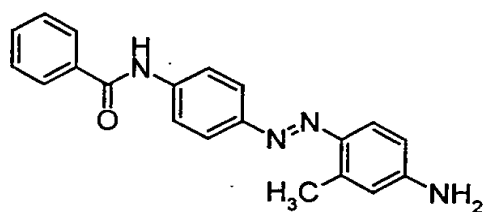
25 1 g *4-Pivalinoylamino-4'-aminoazobenzol* wird in 10 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bei 50°C vorgelegt und zu der Lösung von 1 g *4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)-benzoesäure* in 1 ml NMP bei 50°C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 1 h gerührt, abgekühlt, mit 200 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in 30 ml Methanol bei Raumtemperatur nachgerührt, von der Mutterlauge abfiltriert und im

30

Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,2 g. Fp 194°C. $\lambda_{\max} = 378 \text{ nm}$ (DMF), $\epsilon = 37000 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$

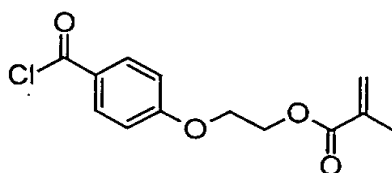
Beispiel 2

- a) 32 g N-Benzoyl-p-phenylendiamin wurden in einer Mischung aus 210 ml Eisessig, 75 ml Propionsäure und 31 ml konz. Salzsäure bei 3-5°C vorgelegt. 50 g Nitrosylschwefelsäure (ca. 40-proz.) tropften bei dieser Temperatur während 1 h dazu.
- b) 16 g m-Toluidin wurden in 130 ml Eisessig gelöst. Bei 0-5°C tropfte während 2 h die Diazotierung aus a) dazu. Über Nacht wurde bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Farbstoff wurde abgesaugt und in 550 ml Wasser suspendiert. Mit Soda wurde der pH auf 8.4 angehoben. Der Farbstoff wurde erneut abgesaugt, mit Isopropanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt 27 g (54.4 % d. Th.) des Farbstoffs der Formel

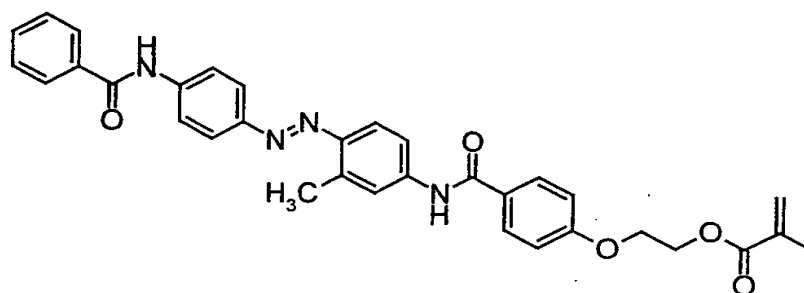


UV/VIS in Dimethylformamid: $\lambda_{\max} = 416 \text{ nm}$.

- c) 5 g des Farbstoffs aus b) wurden in 20 ml N-Methylpyrrolidon bei 50°C gelöst. 3.5 g des Säurechlorids der Formel



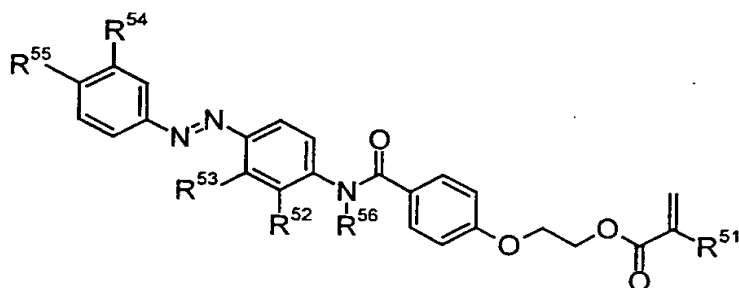
wurden zugesetzt. 1.5 h wurde bei 50°C gerührt. Schließlich wurde mit 20 ml Wasser versetzt und der ausgefallene Farbstoff wurde abgesaugt. Er wurde mit 50 ml Isopropanol verrührt, abgesaugt und getrocknet. Man erhielt 6.2 g (73.4 % d. Th.) des Farbstoffmonomeren der Formel



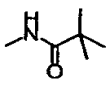
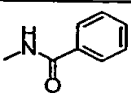
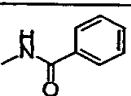
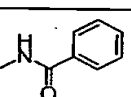
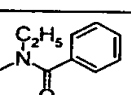
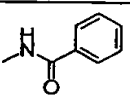
5

UV/VIS in Dimethylformamid: $\lambda_{\max} = 386 \text{ nm}$.

Analog wurden die Farbstoffmonomeren der folgenden Tabelle hergestellt.

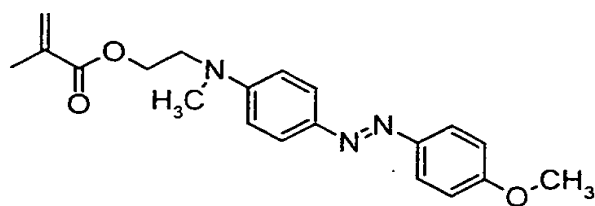


10

Bsp.	R ⁵¹	R ⁵²	R ⁵³	R ⁵⁴	R ⁵⁵	R ⁵⁶	λ_{\max}
2	CH ₃	H	H	H		H	
3	CH ₃	CH ₃	H	H		H	374 nm
4	H	H	CH ₃	H		H	386 nm
5	CH ₃	CH ₃	H	H		C ₂ H ₅	371 nm
6	CH ₃	H	CH ₃	H		H	395 nm
7	CH ₃	H	CH ₃		CH ₃	H	373 nm

Beispiel für Pfropfpolymer

- 5 8.7 g der Stärke Perfectamyl A 4692 (86.3 %) der Fa. Avebe, Foxhol, NL, wurden in 60 ml Wasser bei 86°C gelöst. Hierzu wurde eine Mischung aus 1.5 g einer 1-gew.-%igen wäßrigen FeSO₄-Lösung und 6.1 g einer 3 gew.-%igen wäßrigen H₂O₂-Lösung gegeben. 15 min wurde bei 86°C gerührt. Danach wurden bei dieser Temperatur gleichzeitig während 90 min eine Lösung von 1.4 g des Farbstoffmonomeren der Formel
- 10



in 12.5 g Methacrylsäuremethylester und 4.1 g einer 3-gew.-%igen wßrigen H_2O_2 -Lösung zugetropft. Nach weiteren 15 min bei dieser Temperatur wurden 0.105 g t-Butylhydroperoxid zugesetzt und weiter 1 h bei 86°C gerührt. Die feine gelbe Dispersion wurde durch ein 100 µm-Polyamidfilter filtriert.

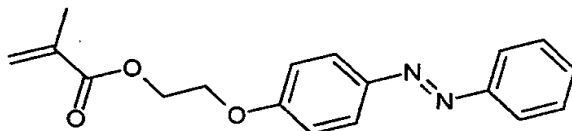
5

Die Dispersion wurde 1:10 mit Wasser verdünnt, auf eine Glasplatte aufgestrichen und getrocknet. Der transparente, schwach gelbe Film auf der Glasplatte wurde mit polarisiertem Licht, Kaltlichtlampe KL 500 der Fa. Schott, (Spotdurchmesser 6 mm) 10 min bestrahlt. Zwischen gekreuzten Polarisatoren war der belichtete Spot hell in dunkler Umgebung zu sehen.

10

Beispiel 3: Herstellung holographischer Materialien durch Polymerisation im Block

15 Eine Lösung von 0.314 Gramm 4(2-Methacryloyloxy-ethyloxy)azobenzol (1 mol%)



und 0.052 Gramm 2,2'-Azobisisobutyronitril in 10 Gramm Methacrylsäuremethylester wurde in einer Glasampule mit trockenem Argon 30 min gespült. Die Ampule wurde mit einem Gummistopfen verschlossen und für 7 Tage bei 60°C getempert. Es resultierte ein transparenter Polymerzylinder. Durch Zerschlagen der Ampulle und Entfernen der Glassplitter konnte der Polymerzylinder isoliert werden. Eine erneute Lagerung für 2 Wochen bei 60°C diente zur Entfernung der Reste von Methacrylsäuremethylester und zur Auflösung der inneren Spannungen im Polymerblock.

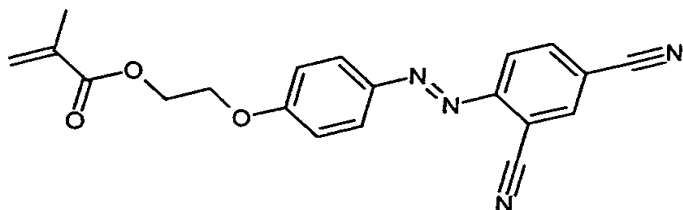
20

25 Der so gewonnene PAP-Zylinder wurde in der Feinmechanikwerkstatt in Scheiben von einem Durchmesser von 17 mm und einer Dicke von 1.9 mm geschnitten und anschließend poliert. Diese Scheiben haben folgende optischen Dichten bei den

wesentlichen Wellenlängen: OD(514 nm)=2,502; OD(532 nm)=0,755; OD(568 nm)=0,052.

Analog wird Copolymer mit 10 mol-%-Anteil des Azofarbstoffes hergestellt.

Analog wird Copolymer aus 1 mol-% Anteil des Monomers:



und 99 mol-%-Anteile des Methacrylsäuremethylesters hergestellt.

Beispiel 4

Das Polymer aus Beispiel 3 wird aus einer Lösung mittels Spin-Coating auf ein 150 µm dickes Glassubstrat aufgebracht. Die Schichtdicke bei der mittig auf dem Substrat liegenden Meßstelle beträgt 600 nm. Die Höhe des Brechungsindex n der Polymerschicht wird für die drei Raumrichtungen x , y (Schichtebene) und z (Schichtnormale) über die Methode der Prismenkopplung bestimmt. Dazu wird die Basis eines Prismas in engen Kontakt mit der Polymerschicht gebracht. Die Winkel, bei denen das polarisierte Licht eines Lasers in die Schicht einkoppelt und diese wellenleiterartig durchläuft, geben Aufschluß über ihren Brechungsindex bei der Lichtwellenlänge. Jede Einkopplung wird als Signaleinbruch an einem Detektor in Reflexion deutlich.

Bei Wahl der Polarisation des Lasers senkrecht zur Einfallsebene (s-Polarisation) kann der Brechungsindex in Polarisationsrichtung bestimmt werden. Je nach Orientierung des Substrates können die Werte für n_x und n_y bestimmt werden. Der Index des schwächer brechenden Substrats, der Index des Prismas und die Laserwellenlänge ($\lambda=633$ nm) gehen in die Berechnungen ein. Bei Polarisation in der Einfallsebene (p-Polarisation) kann der Wert für n_z ermittelt werden. Dazu muß eine der

beiden Raumrichtungen x oder y mit der Einfallsebene zusammenfallen. Zusätzlich geht in die Berechnung der Wert des Brechungsindex der so gewählten Richtung (n_x oder n_y) ein.

- 5 Die Brechungsindizes n_x , n_y und n_z werden an der Probe vor, während und nach mehrerer Belichtungen und Löschvorgänge ermittelt. Das Belichten geschieht durch Einstrahlen auf die Polymerschicht in senkrechter Inzidenz mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda=514$ nm. Die Lichtintensität beträgt 200 mW/cm^2 . Das Licht ist linear polarisiert in x -Richtung. Das Löschen der so induzierten Orientierungsanisotropie in
- 10 der xy -Ebene erfolgt bei Polarisation in y -Richtung.

Probe	Brechungsindex bei $\lambda=633\text{nm}$		
	n_x	n_y	n_z
Unbehandelt	1,692	1,692	1,657
Nach 200 s Belichtung	1,657	1,721	1,682
Nach 500 s Belichtung	1,626	1,732	1,700
Nach 5000 s Belichtung	1,596	1,746	1,716
Nach 1. Löschen	1,672	1,675	1,723
Nach 2. Belichtung (5000 s)	1,588	1,721	1,730
Nach 2. Löschen	1,650	1,651	1,735

- Die Höhe des Brechungsindex jeder Raumrichtung ist ein Maß für die mittlere Zahl der in dieser Richtung orientierten Chromophore, weil er mit der induzierbaren
- 15 Polarisation korreliert und sich diese hauptsächlich aus den hohen molekularen Polarisierbarkeiten längs jeder Molekülachse zusammensetzt. Da n_x und n_y ursprünglich identisch sind, liegt eine makroskopisch isotrope Verteilung in der xy -Ebene vor. Der kleinere Wert für n_z zeigt die planare molekulare Ausrichtung, entstanden durch den Herstellungsprozeß, an. Das erste Belichten führt sukzessive zu einer
- 20 Orientierungsverteilung mit einer verringerten Zahl an Chromophoren, die in x -

Richtung liegen. Die Verarmung dieser Richtung findet im statistischen Mittel zu gleichen Teilen zugunsten der beiden anderen Raumrichtungen y und z statt, abzulesen an den steigenden Werten für n_y und n_z . Eine Doppelbrechung $n_y - n_x$ in der Filmebene kann nahezu vollständig wieder gelöscht werden. Die Zahl der in z-Richtung orientierten Chromophore steigt aber bei jedem erneuten Belichtungs- oder Löschvorgang.

Beispiel 5

10

Das Polymer aus Beispiel 3 liegt in Form von Granulat vor. Es wird auf einen Glas-träger gebracht und auf ca. 180°C erwärmt. Bei dieser Temperatur schmilzt das Polymer. Auf dem Glassubstrat befinden sich Abstandshalter, z.B. aus Mylarfolie oder Glasfasern und ein weiteres Deckglas. Mit diesem Sandwich Glas-Polymer-Glas werden Schichten im Bereich von 20 bis 1000 μm realisiert.

Beispiel 6

20

Ein 500 μm dicker Polymerfilm, präpariert nach dem Verfahren aus Beispiel 5, wird in einem holographischen Aufbau untersucht. Als Schreibquelle dient ein SHG Nd:YAG Laser (532 nm). Im Strahlengang des Objektstrahls steht ein Spatial Light Modulator, der eine Datenmaske von 1024 x 1024 Pixeln erzeugt. Das Intensitätsverhältnis des Referenz- zum Objektstrahl beträgt 7:1, die gesamte auf die Probe fallende Leistungsdichte beträgt 200 mW/cm^2 . Durch die Überlagerung der senkrecht zur Einfallsebenen polarisieren Referenz- und Objektstrahl, die unter einem Winkel von 40° zueinander auf die Probe fallen und für 30 Sekunden die Probe belichten wird ein Hologramm geschrieben, das im Anschluß durch die alleinige Belichtung mit dem Referenzstrahl (Belichtungszeit 10 Millisekunden) ausgelesen wird. Durch eine Änderung des Winkels des Referenzstrahls von 0.25° wird die Braggbedingung verletzt und das ursprüngliche Hologramm ist nicht mehr

25

30

- zu sehen. Unter diesen neuen Winkelkonfiguration wird ein neues Hologramm eingeschrieben. Dieser Vorgang wird 100 mal wiederholt. Nach jedem Einschreibvorgang werden neben dem gerade geschriebenen Hologramm auch alle zuvor geschriebenen Hologramme durch Einstellung des entsprechenden Referenzwinkels ausgelesen.
- 5 Selbst nach Beendigung der 100 Schreibvorgänge ist die Information in allen Hologrammen erhalten.

Patentansprüche

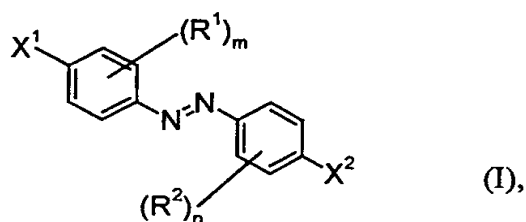
1. Aufzeichnungsmaterial für einen holographischen Volumenspeicher, ent-
haltend mindestens einen, beim Einschreiben eines Hologramms seine räum-
liche Anordnung verändernden Farbstoff sowie gegebenenfalls mindestens
eine formanisotrope Gruppierung, dadurch gekennzeichnet, daß er das Auf-
zeichnen mehrerer Hologramme an einer Probenposition erlaubt
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
mindestens eine Farbstoff seine räumliche Anordnung so ändert, daß er sein
Absorptionsverhalten verändert, insbesondere seine Empfindlichkeit auf das
aktinische Licht verringert, bevorzugt zwischen 10 % und 100 %, besonders
bevorzugt zwischen 50 % und 100 % und ganz besonders bevorzugt zwischen
90 und 100 % reduziert, jeweils bezogen auf die Empfindlichkeit vor dem
Schreiben des ersten Hologramms.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
mindestens eine Farbstoff seine räumliche Anordnung so ändert, daß er sein
Absorptionsverhalten verändert, insbesondere seine Empfindlichkeit auf das
aktinische Licht verringert, insbesondere dahingehend, daß er in die Richtung
senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes klappt und seine
Moleküllängsachse mit der Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes
einen Winkel zwischen 10° und 90°, bevorzugt zwischen 50° und 90° be-
sonders bevorzugt zwischen 75° und 90° und ganz besonders bevorzugt
zwischen 85° und 90° zum liegen kommt.
4. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß es eine optische Dichte ≤ 2 bevorzugt kleiner
gleich 1, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 0.3 in einem Wellenlängen-
bereich von 390 bis 800 nm, bevorzugt von 400 bis 650 nm, ganz besonders

bevorzugt von 510 bis 570 nm und äußerst bevorzugt von 520 bis 570 nm besitzt.

5. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine durchstrahlte Dicke von $\geq 0,1$ mm bevorzugt $> 0,5$ mm besonders bevorzugt $> 1,0$ mm, ganz besonders bevorzugt nicht größer als 5 cm hat.
6. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es überwiegend polymeres oder oligomeres organischen Material enthält.
7. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die optische Dichte des Aufzeichnungsmaterials eingestellt wird, bevorzugt über die Konzentration des mindestens einen Farbstoffs.
8. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die optische Dichte über den molaren Extinktionskoeffizienten des mindestens einen Farbstoffs eingestellt wird.
9. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um polymeres oder oligomeres organisches, amorphes Material, bevorzugt um Seitenkettenpolymere und/oder Blockcopolymere und/oder Pfropfpolymere handelt.
10. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der elektromagnetischen Strahlung um Licht im Wellenlängenbereich von Laser bevorzugt zwischen 390 bis 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 650 nm, ganz besonders be-

voztugt zwischen 510 und 570 nm, äußerst bevorzugt zwischen 520 nm und 570 nm handelt.

- 5 11. Verwendung der Aufzeichnungsmaterialien gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 10 zur Aufzeichnung, bevorzugt winkelabhängigen Aufzeichnung von mindestens drei, besonders bevorzugt mehr als 100, ganz besonders bevorzugt mehr als 500 und äußerst bevorzugt mehr als 1000 Volumen hologrammen, an einer Position des Speichermaterials.
- 10 12. Verwendung der Aufzeichnungsmaterialien gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 10 zum Lesen, bevorzugt winkelabhängigen Lesen, von Volumen hologrammen.
- 15 13. Holographischer Volumenspeicher, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aufzeichnungsmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 10 enthalten ist.
- 20 14. Holographischer Volumenspeicher nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial einen oder mehrere freitragende Gegenstände beliebiger Form, bevorzugt ein freitragendes flächenhaftes Gebilde, besonders bevorzugt einen freitragenden Film enthält, wobei in einem Vielschichtaufbau, bevorzugt mindestens eine Substratschicht enthalten ist.
- 25 15. Verfahren zur Herstellung des holographischer Volumenspeicher nach mindestens einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schritt enthalten ist, bei dem nach einem üblichen Spritzgußverfahren im Bereich bis 300°C, bevorzugt bis 220°C, besonders bevorzugt 180°C gearbeitet wird.
16. Polymere mit chemisch gebundenen Farbstoffen der Formel (I)



worin

5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nicht-ionischen Substituenten stehen und

R^1 zusätzlich $-X^{1'}-R^3$ bedeuten kann,

10 m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen,

X^1 und X^2 die Bedeutung $-X^{1'}-R^3$ bzw. $X^{2'}-R^4$ haben,

15 $X^{1'}$ und $X^{2'}$ für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$ oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen,

20 R^3 , R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)$, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl- $(C=O)-$, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl- $(C=O)-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(C=O)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(SO_2)-$, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl- $(SO_2)-$, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl- $(SO_2)-$ oder C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(SO_2)-$ stehen oder

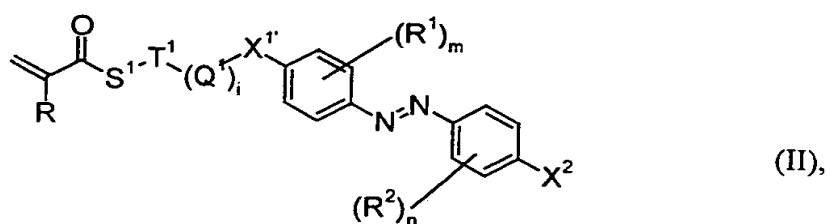
25

$X^{1'}-R^3$ und $X^{2'}-R^4$ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 oder CCl_3 stehen können,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen.

5

17. Polymer nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Monomer der Formel (II) enthalten ist



(II),

10

worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

15

die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

18. Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Monomer der Formel (IIa) und/oder (IIb) enthalten ist

20

19. Verfahren zur Herstellung des Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder der Polymere nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Monomer ohne weiteres Lösungsmittel polymerisiert wird, wobei bevorzugt radikalisch polymerisiert wird und besonders bevorzugt durch radikalische Starter und/oder UV-Licht und/oder thermisch initiiert wird.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 00/01500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G03H1/02 G11B7/24 C08F246/00 C09B69/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G03H G11B C08F C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 51721 A (BAYER) 19 November 1998 (1998-11-19)	1-18
Y	page 1, line 9 - line 18 page 5, line 12 -page 13, line 14 page 16, line 1 - line 26 page 19, line 5 -page 26, line 10 page 28, line 11 -page 31, line 9	19
X	DE 197 03 132 A (BAYER) 30 July 1998 (1998-07-30) cited in the application page 2, line 43 -page 6, line 65 page 7, line 63 -page 8, line 13 page 9, line 36 -page 15, line 67	1-18
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2000

Date of mailing of the international search report

05/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Magrizos, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.

PCT/EP 00/01500

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 39 862 A (AGFA-GEVAERT) 6 October 1994 (1994-10-06) page 2, line 3 - line 11 page 6, line 16 - line 30; claims 5,6,14	1-18
X	DE 44 31 823 A (BAYER) 14 March 1996 (1996-03-14) page 3, line 43 -page 4, line 56 page 6, line 10 - line 24	1-18
Y	US 5 496 670 A (HVILSTED ET AL.) 5 March 1996 (1996-03-05) column 1, line 3 - line 6 column 3, line 39 - line 46 column 6, line 18 -column 10, line 10; claims 1,2	19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 00/01500

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9851721 A	19-11-1998	DE 19720288 A AU 7530098 A EP 0981558 A	19-11-1998 08-12-1998 01-03-2000
DE 19703132 A	30-07-1998	AU 2898497 A CN 1226258 A WO 9744365 A EP 0900239 A EP 0856527 A JP 10212324 A	09-12-1997 18-08-1999 27-11-1997 10-03-1999 05-08-1998 11-08-1998
DE 4339862 A	06-10-1994	EP 0622789 A JP 6322040 A US 5543267 A	02-11-1994 22-11-1994 06-08-1996
DE 4431823 A	14-03-1996	AT 184415 T DE 59506806 D WO 9608007 A EP 0780015 A ES 2137540 T JP 10505447 T US 5858585 A	15-09-1999 14-10-1999 14-03-1996 25-06-1997 16-12-1999 26-05-1998 12-01-1999
US 5496670 A	05-03-1996	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01500

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G03H1/02 G11B7/24 C08F246/00 C09B69/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G03H G11B C08F C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 51721 A (BAYER) 19. November 1998 (1998-11-19)	1-18
Y	Seite 1, Zeile 9 - Zeile 18 Seite 5, Zeile 12 - Seite 13, Zeile 14 Seite 16, Zeile 1 - Zeile 26 Seite 19, Zeile 5 - Seite 26, Zeile 10 Seite 28, Zeile 11 - Seite 31, Zeile 9	19
X	DE 197 03 132 A (BAYER) 30. Juli 1998 (1998-07-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 43 - Seite 6, Zeile 65 Seite 7, Zeile 63 - Seite 8, Zeile 13 Seite 9, Zeile 36 - Seite 15, Zeile 67 -/-	1-18

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Magrizos, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01500

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 39 862 A (AGFA-GEVAERT) 6. Oktober 1994 (1994-10-06) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 11 Seite 6, Zeile 16 - Zeile 30; Ansprüche 5,6,14	1-18
X	DE 44 31 823 A (BAYER) 14. März 1996 (1996-03-14) Seite 3, Zeile 43 -Seite 4, Zeile 56 Seite 6, Zeile 10 - Zeile 24	1-18
Y	US 5 496 670 A (HVILSTED ET AL.) 5. März 1996 (1996-03-05) Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 6 Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 46 Spalte 6, Zeile 18 -Spalte 10, Zeile 10; Ansprüche 1,2	19

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01500

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9851721 A	19-11-1998	DE 19720288 A	19-11-1998
		AU 7530098 A	08-12-1998
		EP 0981558 A	01-03-2000
DE 19703132 A	30-07-1998	AU 2898497 A	09-12-1997
		CN 1226258 A	18-08-1999
		WO 9744365 A	27-11-1997
		EP 0900239 A	10-03-1999
		EP 0856527 A	05-08-1998
		JP 10212324 A	11-08-1998
DE 4339862 A	06-10-1994	EP 0622789 A	02-11-1994
		JP 6322040 A	22-11-1994
		US 5543267 A	06-08-1996
DE 4431823 A	14-03-1996	AT 184415 T	15-09-1999
		DE 59506806 D	14-10-1999
		WO 9608007 A	14-03-1996
		EP 0780015 A	25-06-1997
		ES 2137540 T	16-12-1999
		JP 10505447 T	26-05-1998
		US 5858585 A	12-01-1999
US 5496670 A	05-03-1996	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)